

А.А. Загопо*, асп.; Л.А. Башкиров*, проф., д-р хим. наук

Г.С. Петров*, доц., канд. хим. наук

А.И. Галяс**, ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук

(*БГТУ, г. Минск, ** ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ-ГАЛЛАТОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

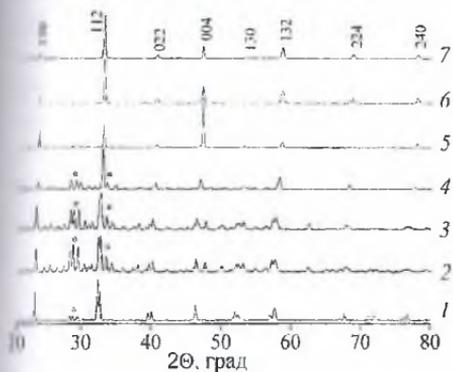
Магнитоэлектрические материалы открывают широкие перспективы применения в области информационных и энергосберегающих технологий: на их основе разрабатываются принципиально новые устройства магнитной памяти и спиновой электроники, сенсоры магнитного поля, устройства сверхвысокочастотной техники, магнитофотоники и др. [1-3]. Это обуславливает значительно возросший в настоящее время интерес к исследованию сегнетомагнетиков (мультиферроиков), среди которых наиболее интересными с практической точки зрения являются материалы, проявляющие магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре, например, материалы на основе феррита висмута BiFeO_3 , имеющего температуру дипольного упорядочения ~ 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при ~ 640 К [4, 5]. Однако широкому практическому использованию BiFeO_3 и твердых растворов на его основе препятствует низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный существованием пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Анализ литературных данных показал, что разрушение пространственно-модулированной структуры и улучшение магнитных и электрических свойств BiFeO_3 достигается путем незначительного замещения либо ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и др.) [1, 2, 4, 5] или щелочноземельных элементов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) [1, 2], либо ионов Fe^{3+} сегнетоактивными ионами Nb^{5+} , Ti^{4+} [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 , в котором ионы Bi^{3+} замещены ионами La^{3+} , а парамагнитные ионы Fe^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} . Таким образом, в подрешетке железа BiFeO_3 при образовании твердых растворов ферритов-галлатов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ происходило магнитное разбавление ионов Fe^{3+} , что приводило к изменению косвенных обменных взаимодействий, ответственных за установление определенного порядка или беспорядка в расположении спинов $3d$ -электронов ионов Fe^{3+} .

Синтез поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95; 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 и Ga_2O_3 . В зависимости от состава условия синтеза образцов на воздухе варьировались в широких пределах: $T = (850 - 1250)^\circ\text{C}$ и длительность обжига от 30 мин до 2 ч. При этом, чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD/JCPDS).

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ измеряли методом Фарадея в магнитном поле $H = 0,86 \text{ Т}$ в интервале температур $T = 100 - 1000 \text{ К}$ на установке лаборатории физики магнитных материалов ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».



$x = 0$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3); $0,5$ (4); $0,9$ (5); $0,95$ (6); $1,0$ (7); * - фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

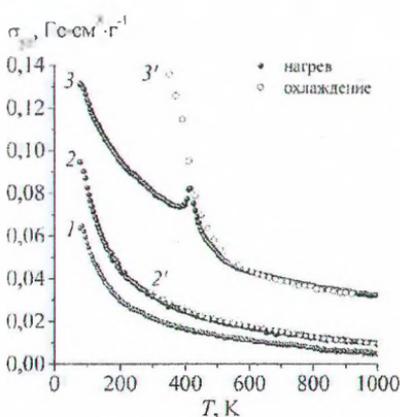
Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

использовали примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (рисунок 1, дифрактограмма 4). В области составов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($1,0 \geq x \geq 0,5$) с орторомбической структурой перовскита параметры

Рентгеновские дифрактограммы LaGaO_3 и твердых растворов на основе LaGaO_3 , в котором 5% и 10% ионов La^{3+} , Ga^{3+} замещено ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} (рисунок 1, дифрактограммы 5, 6), показали, что они были однофазными и имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита (пр. гр. $Pbnm$). Такую же орторомбическую кристаллическую структуру перовскита имел и образец твердого раствора на основе галлата лантана, в котором 50% ионов La^{3+} , Ga^{3+} замещено ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} , но в нем присутст-

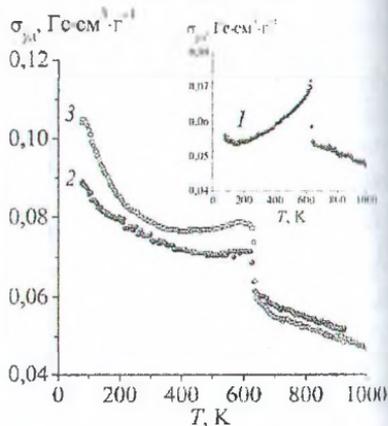
кристаллической решетки a, b, c при увеличении содержания ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} постепенно увеличиваются: от значений $a = 5,4046 \text{ \AA}$, $b = 5,4997 \text{ \AA}$, $c = 7,7807 \text{ \AA}$, $V = 235,549 \text{ \AA}^3$ для LaGaO_3 до $a = 5,5220 \text{ \AA}$, $b = 5,5309 \text{ \AA}$, $c = 7,8208 \text{ \AA}$, $V = 239,105 \text{ \AA}^3$ для $\text{Bi}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$. При этом следует отметить, что параметры кристаллической решетки для LaGaO_3 , полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными ($a = 5,5269 \text{ \AA}$, $b = 5,4943 \text{ \AA}$, $c = 7,7774 \text{ \AA}$). Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) имели ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пр. гр. $R3c$) и на рентгенограммах данных образцов (рис. 1, дифрактограммы 1, 2, 3) присутствовали примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Таким образом, анализ рентгенограмм образцов системы $\text{BiFeO}_3\text{--LaGaO}_3$ показал наличие концентрированного структурного перехода от ромбоэдрической к орторомбической структуре перовскита около состава s чуть выше 0,1.

По результатам исследования температурной зависимости удельной намагниченности для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 1,0, 0,95, 0,9, 0,5$) показано, что LaGaO_3 является диамагнетиком, а твердые растворы с $x = 0,95$ и $0,9$ – парамагнетиками (рисунок 2).



$x = 0,95$ (1); $0,9$ (2, 2'); $0,5$ (3, 3')

Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x



$x = 0,0$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3)

Рисунок 3 – Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

При этом температурная зависимость удельной намагниченности для феррита-галлата $\text{Bi}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ в интервале температур 77–1000 К (рисунок 2, кривая 3), имеет небольшой максимум при температуре 411 К на кривой нагревания, что указывает на присутст-

в ней немагнитной фазы. Однако при охлаждении этого образца на зависимости $\sigma_{уд}$ от T (рисунок 2, кривая 3') данный максимум отсутствует.

Температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ (рисунок 3) содержат аномалию в виде скачка, но меньшей величины, чем на зависимости $\sigma_{уд}$ от T для феррита перовскита BiFeO_3 (рисунок 3, вставка). Температуры максимума скачка $\sigma_{уд}$ для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ равны 628 и 622 К, т. е. практически совпадают с температурой Нееля образца BiFeO_3 (626 К). Однако, если температурная зависимость намагниченности для феррита BiFeO_3 при температурах ниже температуры Нееля содержит участок значительного уменьшения $\sigma_{уд}$, то для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ он отсутствует, и при снижении температуры $\sigma_{уд}$ сначала почти не изменяется, а затем начинает сильно увеличиваться. Температура Нееля для этих образцов практически равна температуре Нееля BiFeO_3 . Следовательно, можно допустить, что антиферромагнетизм этих образцов может быть обусловлен именно присутствием в них фазы BiFeO_3 . Однако рентгенофазовый анализ показал постепенное уменьшение параметра a и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита при замещении 5 и 10% ионов $\text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ионами $\text{La}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$. Следовательно, для системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaGaO}_3$ замещение 5% и 10% ионов $\text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ионами $\text{La}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения. Исследование температурных и полевых зависимостей удельной намагниченности для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05$ и $0,10$ показало, что их магнитные свойства определяются сосуществованием в них антиферромагнитной и ферромагнитной фаз.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Advanced Materials*. – 2009. – №21. – P. 2463–2485.
- 2 Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *УФН*. – 2012. – Т.182, №6. – С. 593 – 620.
- 3 On the room temperature multiferroic BiFeO_3 : magnetic, dielectric and thermal properties / J. Lu et al. // *The European Physical Journal B*. – 2010 (75). – P. 451–460.
- 4 Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / Н.О. Троянчук [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2009. – Т.89, вып. 4. – С. 204 – 208.
- 5 Локальные состояния железа в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ / В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т.51, №3. – С. 518 – 524.